

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-265066

(P2000-265066A)

(43) 公開日 平成12年9月26日 (2000.9.26)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テームコード* (参考)

C 0 8 L 83/07

C 0 8 L 83/07

4 J 0 0 2

C 0 8 G 77/14

C 0 8 G 77/14

4 J 0 3 5

C 0 8 L 83/05

C 0 8 L 83/05

4 J 0 3 8

// C 0 9 D 5/25

C 0 9 D 5/25

183/04

183/04

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号

特願平11-72307

(22) 出願日

平成11年3月17日 (1999.3.17)

(71) 出願人 000109185

ダウ コーニング アジア株式会社

東京都千代田区丸の内1丁目1番3号

(72) 発明者 グレグ アラン ザンク

東京都渋谷区大山町33-16

(72) 発明者 須藤 通孝

神奈川県小田原市国府津4-5-42

(74) 代理人 100077517

弁理士 石田 敬 (外4名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 有機溶剤可溶性の水素化オクタシルセスキオキサン-ビニル基含有化合物共重合体及び同共重合体からなる絶縁材料

(57) 【要約】

【課題】 下記の共重合体及びその共重合体を含む絶縁材料。

【解決手段】 ハイドロシリレーション触媒の存在下、水素化オクタシルセスキオキサン1 モルに対して、下記一般式で表されるビニル基含有化合物を0.2 モル以上、3 モル未満の範囲で反応させることを特徴とする有機溶剤可溶性の水素化オクタシルセスキオキサン-ビニル基含有化合物共重合体。

$\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{L} - \text{CH} = \text{CH}_2$ …式 (ここでL は次の

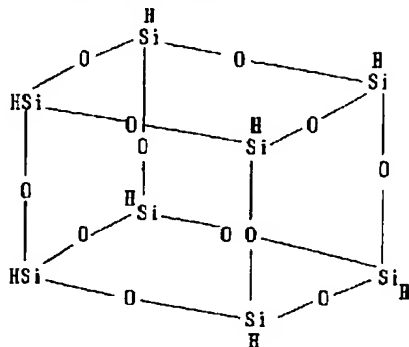
(a) 又は(b) から選ばれる。(a) 炭素数3 ~10の2価の炭化水素基、(b) $-(\text{SiR}_{20})_m - \text{SiR}_2 -$; m は $1 \leq m \leq 10$ 、R は炭素数1 ~6 のアルキル基又は炭素数6 ~9 のアリール基)

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ハイドロシリレーション触媒の存在下、下記一般式(1)で表される水素化オクタシルセスキオキサン(A)の1モルに対して、
下記一般式(2)で表されるビニル基含有化合物(B)*

*を0.2モル以上、3モル未満の範囲で反応させることにより製造される有機溶剤可溶性の水素化オクタシルセスキオキサンービニル基含有化合物共重合体。

【化1】



…式(1)

$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{L}-\text{CH}=\text{CH}_2$ …式(2)

(ここでLは次の(a)又は(b)から選ばれる。

(a) 炭素数3~10の2価の炭化水素基

(b) $-(\text{SiR}_2\text{O})_m-\text{SiR}_2-$

$m: 1 \leq m \leq 10$

Rは、それぞれ独立に炭素数1~6のアルキル基、又は炭素数6~9のアリール基)

【請求項2】 請求項1に記載の水素化オクタシルセスキオキサンービニル基含有化合物共重合体を含有する絶縁材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】この発明は、籠型構造を有する有機溶剤可溶性のオルガノポリシロキサン、特に特定の構造を有するオクタシルセスキオキサンの共重合体とそれを含有する絶縁材料に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、オルガノポリシロキサンは、耐熱性、電気絶縁性、耐炎性、耐候性等に優れているので、半導体のレジスト材料、モーター用絶縁材料、トランス用含浸絶縁材料、塗料、プライマー等として利用されている(伊藤邦雄編「シリコンハンドブック」日刊工業新聞社、1990年発行参照)。オルガノポリシロキサンは、各種組成、構造のものが知られ、その物性も変化

に富んでいる。
【0003】しかしながら、これらの電気・電子材料には更なる特性の改善が求められている。このような特性として、例えば、絶縁性、耐熱性、耐久性等があげられる。

【0004】シルセスキオキサンを重合成分とする重合体に関して、下記の先行技術が知られている。Lichtenhan等は、多面体オリゴメリックシルセスキオキサン(polyhedral oligomeric silsesquioxane)を、アミン等を官能

基とする二官能性のシラン、シロキサン、又は有機金属化合物で架橋(結合)した共重合体について開示している(Lichtenhan, J. D., Gilman, J. W. 等の米国特許第5,412,053号明細書、Lichtenhan, J. D., Gilman, J. W. 等の米国特許第5,589,562号明細書、Lichtenhan, J. D. 等の「Chem. Mater.」1996, 8, p1250~1259)。

【0005】それらはいずれも、シルセスキオキサンの籠型構造(cage)に欠損があるもの、いわゆる不完全な籠型構造(完全な8面体状ではなく、その1部が欠損した構造)のものをシロキサンで結合した共重合体について開示するものである。

【0006】又、Lichtenhan, J. D. 等は、不完全な籠型構造のシルセスキオキサンをシロキサン等で結合したものを主鎖とする共重合体、及び籠型構造のシルセスキオキサンをペンダント共重合成分とし、メタクリル酸を共重合体主鎖成分とした共重合体を開示している(「Comments Inorg. Chem.」1995, 17, p115~130)。

【0007】更に、Lichtenhan, J. D. 等は、シルセスキオキサンの不完全な籠型構造の隅に位置するSiに結合するOHと、ビス(ジメチルアミノ)シラン等とを反応させたシルセスキオキサンーシロキサン共重合体を開示している(「Macromolecules」, 1993, 26, p2141~2142)。

【0008】一方、Lichtenhan, J. D. 等は、完全な籠型構造のシルセスキオキサンとその他の化合物とを反応させた共重合体を開示している(米国特許第5,484,867号明細書、Alan Sellinger等の「Macromolecules」, 1996, 29, p2327~2330参照)。

【0009】前記米国特許第5,484,867号明細書には、完全な籠型構造のシルセスキオキサンの隅に一

20

30

40

50

つのビニル基含有化合物を結合させ、更にその化合物(第6欄式2参照)を他の重合体に前記ビニル基を介してグラフト重合させた、シルセスキオキサンのパendantを有するグラフト共重合体(同第13欄及び第14欄参照)、及び両端にビニル基を有する重合体(B)と前記ビニル基含有シルセスキオキサン化合物(A)とを、それらビニル同士反応させて得たシルセスキオキサン付加ABA型ブロック共重合体(同第8欄参照)が開示されている。又、置換基等の可変要素が、得られる重合体の熱特性、溶解性等に影響を与えるとの一般的記載がある。

【0010】「『Macromolecules』、1996、29、p2327-2330」には、プロパルギルメタクリレートと籠型構造のシルセスキオキサンとをハイドロシリレーション(ヒドロシリル化)させることにより、メタクリレート基を複数の籠隅に導入した籠型シルセスキオキサンが有機溶剤に可溶であること、熱又は光硬化性であることが記載されている。

【0011】しかしながら、上記の各文献には、水素化オクタシルセスキオキサンの水素と、両端にビニル基を有する化合物の少なくとも一方のビニル基とをヒドロシリル化により反応・結合させて水素化オクタシルセスキオキサンを一つ以上連結した、可溶性の共重合体については記載されていない。

【0012】又、Hoebbel等は、Si-O結合を介してビニル基を籠の複数の隅に結合した完全な籠型のシルセスキオキサン化合物を開示し、その化合物から得た重合体は、透明なゲルとなること(即ち、その得られた重合体は可溶性ではないこと)を報告している

(D. Hoebbel等、J. Non-Crystalline Solids、176(1994)、p179-188)。

【0013】更に、I. Hasegawaは、シルセスキオ

*キオキサンの籠型構造を壊さないで、単にジメチルシリル基で結合した化合物について研究・報告している

(I. Hasegawa、J. of Sol-Gel Sci. and Technol、(1995)5(2)、p93-100)。

【0014】以上のとおり、公知文献のいずれにも、籠型構造を有する水素化シルセスキオキサン(即ち、水素化オクタシルセスキオキサン)と、前記式(2)で特定された両端にビニル基を有する化合物とを、ヒドロシリル化反応により反応させた有機溶剤可溶性の、主鎖に水素化オクタシルセスキオキサンを有する共重合体は開示されていない。又、前記公知技術以上に優れた耐熱性、耐候性、耐酸化性等を備え、特に優れた絶縁性を有する重合体が望まれていた。

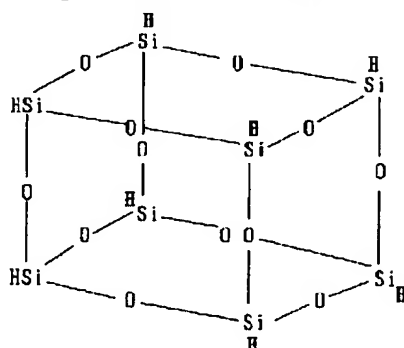
【0015】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、前記要望に対応した材料、即ち、水素化オクタシルセスキオキサンと、両端にビニル基を有する化合物とをヒドロシリル化により反応させた有機溶剤可溶の共重合体を提供すること及びその共重合体を利用した絶縁材料を提供することにある。

【0016】

【課題を解決するための手段】本発明は、ハイドロシリレーション触媒(ヒドロシリル化触媒)の存在下、下記一般式(1)で表される水素化オクタシルセスキオキサン(A)の1モルに対して、下記一般式(2)で表されるビニル基含有化合物(B)(以下、本願においては単に「ジビニル化合物(B)」と称する。)を0.2モル以上、3モル未満の範囲で反応させることにより製造される有機溶剤可溶性の水素化オクタシルセスキオキサン-ビニル基含有化合物共重合体である。

【化2】



…式(1)

$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{L}-\text{CH}=\text{CH}_2$ …式(2)

(ここでLは、次の(a)又は(b)から選ばれる。

(a) 炭素数3~10の2価の炭化水素基、

(b) $-(\text{SiR}_2\text{O})_m-\text{SiR}_2-$

$m: 1 \leq m \leq 10$

Rは、それぞれ独立に炭素数1~6のアルキル基、又は

炭素数6~9のアリール基)

【0017】又、本発明は、上記の水素化オクタシルセスキオキサン-ビニル基含有化合物共重合体を含有する絶縁材料である。

【0018】本発明の水素化オクタシルセスキオキサン-ビニル基含有化合物共重合体は、水素化オクタシルセ

スキオキサンに由来する特性（例えば、強度及び電気特性）とジビニル化合物に由来する柔軟性を併せ持つものである。このため該共重合体は含浸材料、層間材料、被膜又は成形材料の用途に適用して、優れた絶縁特性、耐熱性、強度等を発揮することができる。

【0019】本発明の水素化オクタシルセスキオキサンービニル基含有化合物共重合体（以下、単に「本発明の共重合体」と称する場合がある。）は、塗布、充填又は成形等の態様で所要部分に適用された後、自然放置あるいは適度な加熱等により、籠型構造の隅部のSiHが、他の籠型構造隅部のSiHとの間でシロキサン結合を形成するものと考えられる。その結果、本発明の共重合体は、三次元網状構造を構築して、機械特性に優れ、又安定性、耐熱性、耐酸化性、及び絶縁特性が改善された被膜、層、成形体、特に優れた層間絶縁材料となることができる。

【0020】水素化オクタシルセスキオキサン化合物（A）が、本発明で規定する成分量のジビニル化合物（B）によって結合されることにより、共重合体が得られる。ここで、この特定のジビニル化合物（B）を用いることにより、共重合体に柔らかさ、柔軟性が導入され、上記各特性が相乗的に改善される。この共重合体に導入された柔軟性は、例えば、絶縁塗膜の場合、塗装のし易さを提供し、欠陥のない塗膜を形成し、更には得られた被膜の強靱性を生み出す。

【0021】オクタシルセスキオキサンは、一般に結晶性が高く、水素化オクタシルセスキオキサンも同様であり、このため、水素化オクタシルセスキオキサン単独で良好な被膜を得ることは容易ではなかった。本発明の水素化オクタシルセスキオキサンービニル基含有化合物共重合体は、非結晶性であり、更に有機溶剤に可溶性であるため、水素化オクタシルセスキオキサンの持つ優れた特性（機械特性、電気特性、硬化性等）を、絶縁材料を始めとする多くの用途において発揮することが可能となった。

【0022】本発明の共重合体は、基材に適用された後、該共重合体のオクタシルセスキオキサン構造の有するSiHが、他のオクタシルセスキオキサンの有する残存SiHとシロキサン結合を形成することにより硬化するものである。この硬化反応は、雰囲気や条件によっては水素ガスを副生物として発生する。例えば、絶縁材料の場合、実際に電子基板やシリコンウエハー上に適用された後、高温等の過酷な条件において、未反応の官能基どうしの反応により、副生物が生じることがある。本発明の製造方法により得られる共重合体の場合、副生物が生じたとしても、それが水素ガスであることは、炭素原子又は塩素原子を含む物質が副生する絶縁材料に比べて、適用対象に与える影響や、絶縁材料自体の電気特性や機械特性の維持の面で明かに有利な点である。

【0023】式2 $[\text{CH}_2=\text{CH}-\text{L}-\text{CH}_2=\text{CH}]$

で規定したジビニル化合物（B）におけるLは、次の（a）又は（b）から選ばれる。

（a）炭素数3～10の2価の炭化水素基

（b） $-(\text{SiR}_2\text{O})_m-\text{SiR}_2-$

$m: 1 \leq m \leq 10$

Rは、それぞれ独立に炭素数1～6のアルキル基、又は炭素数6～9のアリール基

【0024】上記（a）の炭化水素基の炭素数が3より少ないとモノマー成分が揮発し易く、取り扱い上の複雑さをもたらせる上、得られる共重合体の柔軟性が乏しくなる等により物性の改善が十分ではない。又、一方炭素数が10を超えると共重合体中における籠型構造の水素化オクタシルセスキオキサンの割合が相対的に少なくなり、前記本発明の共重合体の有する各種特性を十分に発揮しがたい。上記（a）の炭化水素基は、水素化オクタシルセスキオキサンの籠型構造隅部のSiHと反応して本発明の方法によって得られる共重合体が所期の効果を発揮できるものであれば、直鎖状又は分枝状の脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基のいずれであってもよく、また、置換基の一部が炭素や水素以外の異原子、例えばF、Si、O等であってもよい。炭化水素基として芳香族炭化水素基を選択する場合、耐熱性が向上する点で好ましい。なお、籠型構造の隅部のSiHとの反応を考慮すると、上記脂肪族炭化水素基は、飽和脂肪族炭化水素基であることが望ましい。

【0025】上記（b）のシロキサンの繰返し単位に関して、mを1以上で、10以下としたこと、Rを規定したことも同様な理由である。Rに関して、アリール基を選択した場合、他に比べて耐熱性に優れている。

【0026】上記（b）中のLをより詳しい一般式で示すと、 $-\text{R}_3\text{R}_4\text{Si}-\text{O}-\text{SiR}_3\text{R}_4-$ 、 $-(\text{R}_3\text{R}_4\text{SiO})_n-\text{SiR}_3\text{R}_4-$ 【式中、 R_3 及び R_4 は、それぞれ独立に、炭素数1～6の直鎖若しくは分枝のアルキル基、又は炭素数6～9のアリール基、 $n=2 \sim 10$ 】である。

【0027】一般式（2）で表されるジビニル化合物（B）の具体例を以下に例示する。一般式（2）においてLが上記（a）から選ばれるものである場合具体的には、 $\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}=\text{CH}_2$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CH}_2)_4-\text{CH}=\text{CH}_2$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CH}_2)_5-\text{CH}=\text{CH}_2$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CH}_2)_6-\text{CH}=\text{CH}_2$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}=\text{CH}_2$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CH}_2)_8-\text{CH}=\text{CH}_2$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CH}_2)_9-\text{CH}=\text{CH}_2$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CH}_2)_{10}-\text{CH}=\text{CH}_2$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Ar}-\text{CH}=\text{CH}_2$ （1,4-ジビニルベンゼン）、 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{ArF}_4-\text{CH}=\text{CH}_2$ （1,4-ジビニル-2,3,5,6-テトラフルオロベンゼン）、 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$ 等が例示できる（前記式中、Arは、フェニ

レン基を示し、又、 Ar F_4 は、テトラフルオロフェニレン基を示す)。また、同じくLが上記(b)から選ばれるものである場合、具体的には、 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{OSi}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}=\text{CH}_2$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CH}_2)_4-\text{CH}=\text{CH}_2$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}-[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}]_x\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}=\text{CH}_2$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Si}(\text{Ph})_2\text{OSi}(\text{Ph})_2-\text{CH}=\text{CH}_2$ 等が例示できる(前記式中; $x=2\sim 10$ であり、Ph は、フェニル基を示す)。

【0028】水素化オクタシルセスキオキサン(A)の10 1モルに対して、ジビニル化合物(B)を0.2モル以上、3モル未満の範囲で反応させることが必要である。ジビニル化合物(B)を3モル以上とすると、得られる共重合体はゲル状となり、有機溶剤への溶解性が失われる。それは、ジビニル化合物(B)が過剰の場合、籠型構造の水素化オクタシルセスキオキサンの隅部に必要とするより多くのジビニル化合物(B)が付加して、必要とするより多くの架橋構造が形成されるのが原因と考えられる。一方、0.2モル未満であると、架橋構造が必要とする程度に形成されずに、耐熱性、電気絶縁性、耐 20 炎性、耐候性、及び強度、強靱性等の機械的特性が悪くなり、その製品は、絶縁性材料として必要なこれらの諸特性を併せ持つことができなくなる。

【0029】

【発明の実施の形態】本発明を一層理解し易くするために、本発明の共重合体の原料となる水素化オクタシルセスキオキサンの製造例を含め、この発明の実施例及び比較例を示す。ただし、これらによって、本発明をそれらの実施形態にのみ限定すべきものでないことはいうまでもない。

【水素化オクタシルセスキオキサンの製法】特公昭43-31838号・実施例1記載の方法に従って、固体樹脂状重合体を製造する工程において、ベンゼン相を中性になるまで洗浄後、ベンゼン溶液を濾過して得られた不溶性物質を採取し、ヘキサンで洗浄した。そして、このヘキサンに不溶性物質を下記の方法により分析した。

【0030】移動相として $\text{TSK}_{\text{Gel}} \text{ G2000HHR}$ カラムとトルエンを具備したトソークロマトグラフによりGPCを実施した。 ^1H 及び ^{29}Si のNMRスペクトルをBrucker 300MHz分光計に記録した。グラ 40 ファイトモノクロメーターと $\text{CuK}\alpha$ 放射により、Jeo JDX-3530回折計で、X線回折分析を行なった。GC質量分析を、DB-5カラムを用いた島津GC-MSQP1000EXクロマトグラフで行なった。初期温度80℃、温度上昇40℃/分で300℃に昇温

して、30分保持した場合に、最も良く分離した。

【0031】その分析の結果は次のとおりである。

【同定データ】

MS: $(\text{M}-\text{H})^+; m/z=423d$. IR (Nujol mull, KBr plates): 2290 (s), 1140 (vs), 918 (w), 885 (sh), 870 (s), 500 (sh), 470 (w), 395 (m) cm^{-1} . ^1H ^{29}Si (^1H) NMR (C_6D_6 , $(\text{CH}_3)_4\text{Si}=\text{O}$, $\text{Cr}(\text{acac})_3$ 0.026M): $\delta=-84.452$ (s)。

MS: マススペクトル

IR: 赤外吸収スペクトル

【0032】上記分析結果のデータによれば、前記製法により得られた、ヘキサンに不溶性物質が水素化オクタシルセスキオキサン($^{\text{H}}\text{T}_8$)であることが確認された。

【0033】[水素化オクタシルセスキオキサン含有共重合体の合成] 水素化オクタシルセスキオキサン(A)と特定のジビニル化合物(B)との反応は、トルエン等の有機溶剤中で、反応触媒として、通常のプロシリル化や付加型シリコーンゴム等に用いられるハイドロシリレーション触媒を用いて実施することができる。水素化オクタシルセスキオキサンは、上記方法により製造したものをを用いたが、市販のものをを用いることもできる。

【0034】上記触媒の具体例としては、塩化白金、塩化白金酸、白金-オレフィン錯体、白金-ホスフィン錯体、白金-ビニルシロキサン錯体、及びこれらの溶液が挙げられる。

【0035】使用される触媒量は、特に制限はなく、反応に必要な量であればよいが、式(2)のビニル基1モルに対して1/100, 000~1/100のモル比となるような量が好適である。

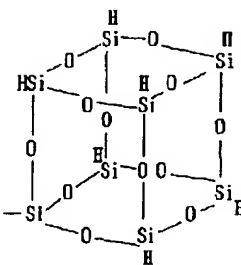
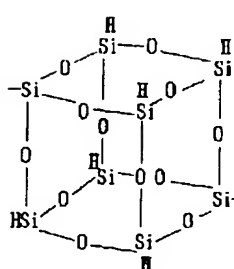
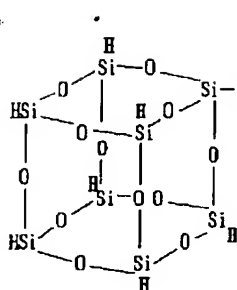
【0036】有機溶剤としては、通常トルエンが用いられる。

【0037】反応温度は、室温から有機溶剤の沸点未満の範囲で選択される。反応圧力は、常圧で行なわれることが多い。

【0038】本発明の共重合体の原料として、最も基本的な、水素化オクタシルセスキオキサン($^{\text{H}}\text{T}_8$)とジビニル化合物(B) $\{(\text{CH}_2=\text{CH})_2-\text{L}\}$ とを用いて得られた共重合体の繰り返し単位は、例えば下記の構造式で示される。

【0039】

【化3】



上記構造式で表される共重合体は、ビニル基がβ付加した構造を示しているが、反応により得られる共重合体が、ビニル基がα付加した構造を含む共重合体となる場合もあることは明かである。

【0040】上記式では、ビニル基は、水素化オクタシルセスキオキサン²⁹の対角線の位置にある水素に対して反応した、線状構造を示す典型的な共重合体の事例を示している。実際製造される共重合体においては、水素化オクタシルセスキオキサンの3つ以上の水素に対して反応しているものが一部並存する場合等も考えられる。本発明では上記のごときジビニル化合物(B)を利用して、効率的に前記共重合体を製造することができる。また、結果として、被膜の欠陥の少なく、並びに強靱性等の機械的強度、及び絶縁性等の電気特性に優れた性状の最終製品が得られる。

【0041】本発明の共重合体は、非結晶性で有機溶剤に溶解性のある共重合体であることが最も重要である。それは、水素化オクタシルセスキオキサン(A)とジビニル化合物(B)とのモル比を、水素化オクタシルセスキオキサン1モルに対して、前記のごときジビニル化合物を0.2モル以上、3モル未満とすることにより可能となる。

【0042】上記に例示した製造法等により得られた本発明の共重合体は、有機溶剤に可溶性である上、例えば、被膜とした場合に、十分な柔軟性を有するものなので水素化オクタシルセスキオキサンの特性である絶縁性、耐候性等を十分に発揮できる。その結果、絶縁性被膜形成材料、耐候性塗層材料、積層体用バインダー(層間絶縁)等として幅広い用途に利用できる。

【0043】その際、目的とする材料の性状に応じて、或いは塗装等の適用方法に応じて、共重合体の粘度、柔軟性等も、共重合体成分であるジビニル化合物(B)、即ち結合成分(架橋成分)を適宜選択することにより調整できることも、本発明の共重合体の特徴である。

【0044】又、必要に応じて、本発明の共重合体に、所期の性状を損なわない範囲で、他の重合体をブレンドして使用することもできる。又、絶縁被膜、耐候性被膜、あるいは積層体のバインダー層、含浸絶縁材料等において通常使用される、酸化防止剤、着色剤、充填剤等を添加することができる。

【0045】得られた共重合体は、通常は反応成分の反応が完了していてモノマー成分を含まないので、保存性があり、そのまま用いることができる。反応が完了していない場合は、モノマーを除去することもできる。

【0046】以下に、本発明の共重合体について、実施例を用いてより詳細に説明する。実施例は、本発明をより詳細に理解するのに利用するものであって、この内容によって、本発明が規定されるものでない。

【0047】

【実施例】[実施例1] 200ml フラスコ中で、水素化オクタシルセスキオキサン2.12g(0.005モル)を100mlのトルエンに溶解した。この溶液にジビニルテトラメチルジシロキサン0.97g(0.005モル)を加え更にジビニルテトラメチルジシロキサンの0価白金錯体のトルエン溶液(白金を重量割合で200ppm含む)を0.05g加えた。その後アルゴン気流下で攪拌しながら、55℃まで加熱して、20時間の間温度を55℃に保った。反応終了後、室温まで冷却し、有機溶剤を減圧下で留去した。このポリシロキサンは、トルエン、クロロホルム、メチルイソブチルケトンに可溶であった。

【0048】このポリシロキサンの特性は、下記のとおりである。

²⁹Si-NMR: d 8.44, d (-a及びb-エチレン-Me₂SiO-) d 65.60 (エチレン-SiO_{3/2}-) d -84.61 (HSiO_{3/2}-)

この共重合体は、基本的には、水素化オクタシルセスキオキサンがジビニル化合物で結合された共重合体であり、有機溶剤に可溶である。

【0049】[実施例2~9]及び[比較例1]

水素化オクタシルセスキオキサン(A)に対するジビニル化合物(B)[共重合体構成成分;架橋剤ということもできる。]の配合比とジビニル化合物(B)の種類を表1に記載したとおりにして、他の条件は実施例1と同様にして、実施例2~9(本発明の共重合体)及び比較例1を実施した。

【0050】[実施例10] 200ml フラスコ中で水素化オクタシルセスキオキサン1.50g(0.0035モル)を100mlのトルエンに溶解した。この溶液にジビニルベンゼン0.455g(0.0035モル)

とジビニルテトラメチルジシロキサン(0価白金錯体のトルエン溶液(白金を重量割合で200ppm含む)を0.05g加えた。その後アルゴン気流下で攪拌しながら60℃まで加熱し、20時間温度を一定に保った。反応終了後、室温まで冷却し、有機溶剤を減圧下で留去した。ポリシロキサンを白色ワックス状の固体として得た。このポリシロキサンは、トルエン、クロロホルム、メチルイソブチルケトンに可溶であった。このポリシロキサンの特性は、下記のとおりである。

^{29}Si -NMR: d 8.44, d (—a及びb—エチレン— Me_2SiO —) d 65.60 (エチレン— $\text{SiO}_{3/2}$ —) d -84.61 ($\text{HSiO}_{3/2}$ —)

【0051】[実施例11] 水素化オクタシルセスキオキサン(A)に対するジビニル化合物(B)(共重合体構成成分)の配合比とジビニル化合物(B)の種類を表1に記載したとおりにして、他の条件は、実施例10と同様にして反応させた。

【0052】[比較例2] 150mLのトルエンに溶解した12.7gのトリクロルシラン(HSiCl_3)溶液を、激しく攪拌した200mLのトルエン、80.3gの硫酸(95~98% H_2SO_4)及び60.4gの発煙硫酸(15% SO_3)からなる混合物中にゆっくり添加した。酸媒質へのシランの添加は、6.5時間にわたって行なわれた。添加完了後、反応混合物を分液漏斗中に注ぎ、酸相を除去した。トルエン相を中性になるまで洗浄した後、トルエン溶液を濾過して、0.1gの不溶性物質を得た。次いでトルエン溶液を蒸発、乾燥固化

して、4.9g(収率97.8%)の固体状樹脂重合体($\text{HSiO}_{3/2}$)_nを得た。この樹脂を表2における「従来の水素化シルセスキオキサンからなる樹脂」とした。

【0053】[比較例3] 特公昭43-31838号・実施例1記載の方法に従って得られたヘキサンに完全に可溶性固体樹脂状重合体(水素化シルセスキオキサン)の8.5g(水素化オクタシルセスキオキサン換算で0.020モル)をアルゴン雰囲気下で400mLのトルエンに溶解し、そこへジビニルテトラメチルジシロキサンの0価白金錯体のトルエン溶液(白金を重量割合で200ppm含む)を0.05gとジビニルテトラメチルジシロキサン($(\text{Me}_2\text{VSi})_2\text{O}$)の4.0g(0.021モル)を加え、60℃で64時間攪拌させた。そして、この溶液を濾過し、残留物を室温にて減圧したところ、ゲル状の固体が得られた。このものはトルエンに不溶であった。また、ヘキサンにも不溶であった。

【0054】上記の実施例1~11及び比較例1により得た、水素化オクタシルセスキオキサン($^{\text{H}}\text{T}_8$)と各種のジビニル化合物を原料とした共重合体の性状を表1に纏めた。

【0055】[表1] 水素化オクタシルセスキオキサン($^{\text{H}}\text{T}_8$)と各種のジビニル化合物を用い、そのモル比を変えて得た共重合体の性状

【表1】

表1 水素化オクタシルセスキオキサン(A)と各種ジビニル化合物(B)のモル比を変えて得られた共重合体の性状

実施例 比較例 及び 番号	〔上段〕ジビニル化合物 (B)の種類(構造) 〔下段〕 T_0 に対するジビ ニル化合物(B)のモル比 (T_0 を1モルとして換算)	生成物 の性状	数平均 分子量	重量 平均 分子量	Tg ($^{\circ}$ C)	収 率 (%)	450 $^{\circ}$ C での重量 損失 (%)
実施例 1	$ViMe_2SiOSiMe_2Vi$ 1.0	可溶性 固体	3090	60100	30	91.3	11
実施例 2	$ViMe_2SiOSiMe_2Vi$ 0.25	可溶性 固体	約1000	約1300			
実施例 3	$ViMe_2SiOSiMe_2Vi$ 1.5	可溶性 固体	3610	93400	70	86.4	
実施例 4	$ViMe_2SiOSiMe_2Vi$ 2.0	可溶性 固体	6360	331400	115	96.2	4
実施例 5	$ViPh_2SiOSiPh_2Vi$ 0.25	可溶性 固体	1020	1360			
実施例 6	$ViPh_2SiOSiPh_2Vi$ 0.5	可溶性 固体	1310	12600			
実施例 7	$ViPh_2SiOSiPh_2Vi$ 1.0	可溶性 固体	2400	108600		93.5	
実施例 8	$Vi(Me_2SiO)_5SiMe_2Vi$ 1.0	可溶性 液状	4410	8230	60	84.2	
実施例 9	$Vi(Me_2SiO)_8SiMe_2Vi$ 1.0	可溶性 液状	3250	7790	70	92.4	
実施例 10	ViC_6H_4Vi 1.0	可溶性 固体	9670	17540		96.4	
実施例 11	ViC_6H_4Vi 2.0	可溶性 固体	9980	284000			
比較例 1	$ViMe_2SiOSiMe_2Vi$ 3.0	ゲル状	—	—			

T_0 : 水素化オクタシルセスキオキサン

Vi : ビニル基

Me : メチル基

Ph : フェニル基

Tg、収率、450 $^{\circ}$ Cの重量損失の各欄において、空欄の箇所は測定を行っていない。

【0056】本発明の共重合体において、(A)成分の1モルに対して、(B)成分を0.2モル以上、3モル未満の範囲で反応させることにより、本発明の共重合体を得ることができるが、表1に示された結果から明らか
のとおり、その範囲中、特に0.25モル以上で2モルの範囲のものが有機溶媒可溶性共重合体を得るのに特に適した範囲である。

【0057】〔各種ポリシロキサン重合体とそれにより形成された被膜の誘電率〕実施例1及び実施例10で得た本発明共重合体、並びに比較例2で得た「従来のシ
ルセスキオキサンからなる樹脂」をそれぞれ固形分20重量%となるようにトルエンに溶解し、そのトルエン溶液

をシリコンウエハーにスピンコートした。

【0058】そして、窒素雰囲気下で、そのウエハー上の塗膜を100 $^{\circ}$ Cで1時間加熱し、更に200 $^{\circ}$ Cで2時間加熱した。次にアルゴン雰囲気下で、5 $^{\circ}$ C/分の昇温速度で40分加熱した。その後、その被膜を最終的に400 $^{\circ}$ Cにして1時間加熱して、厚さ約500nmの被膜を得た。これらの被膜について周波数を変えて誘電率を測定した結果を表2に示す。

【0059】〔表2〕各種材料からなる被膜とその誘電率

〔表2〕

表2 各種被膜とその誘電率

被覆材料 誘電率 (周波数)	実施例1で 得られた 本発明 共重合体	実施例10 で得られた 本発明 共重合体	比較例2で得られた 従来の水素化 シルセスキオキサン からなる樹脂
0.1 KHz	2.70	2.77	3.45
1.0 KHz	2.70	2.77	3.45
10.0 KHz	2.70	2.77	3.44
100 KHz	2.68	2.76	3.43
1.0 MHz	2.66	2.75	3.40
10.0 MHz	2.61	2.75	3.37

誘電率の測定に使用した装置：Hewlett-Packard 4194A Impedance Analyzer

【0060】特に高い周波数における誘電率は、絶縁性と負の相関がある。即ち、誘電率が低いと、絶縁性が優れていることを示す指標となる。上記表2は、本発明の共重合体が、特に高い周波数において他の比較例に比較して、誘電率が低く、又絶縁性が優れていることを示している。

【0061】又、本発明の共重合体は、水分に触れない状態で保管することにより、十分な保存安定性が得られる。塗布、含浸等の手段により適用された後は、空気中の水分を吸収して（必要に応じて加温）架橋が進み、硬化して必要な機械的、電気的（絶縁性）特性を備えた層及び被膜となる。以上のとおり、本発明の共重合体は、絶縁材料として特に優れた性状を有する。

【0062】

【発明の効果】本発明は、籠型構造の水素化オクタシルセスキオキサンと、共重合体の性状を調整できるジビニ*

*ル化合物（共重合体成分）とから有機溶媒可溶の、非結晶性共重合体、及びその共重合体を含む絶縁材料を提供することができる。

【0063】本発明の共重合体は、有機溶剤に可溶性である上、ジビニル化合物（B）により、粘度、柔軟性を確保できることにより、水素化オクタシルセスキオキサンに由来する特性である絶縁性、耐熱性、耐候性を十分に発揮できる。その結果、得られる共重合体の安定性、耐酸化性、及び強度、強靱性等の機械特性をも改善できる。

【0064】これらの諸特性の内特に優れた絶縁性を活用し、絶縁性被膜形成材料、耐候性塗層材料、積層体用バインダー（層間絶縁）、トランス含浸絶縁材料、絶縁成形材料等の絶縁材料として幅広い用途に利用できる。

【0065】本発明の好適な実施形態を特定の用語を用いて記載したが、その記載はただ説明を目的とするためのものであり、特許請求の範囲の精神又は範囲において、変更及び変化の態様がなされ得ることと解されるべきである。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4J002 CP031 CP121 DD076 EZ006
FD146 GQ01
4J035 AB07 BA12 CA01M CA02N
CA02U CA021 CA25M FB01
FB03 FB05 HA01 HA06 HB03
HB05 LA03 LB01 LB20
4J038 CL001 DL101 MA07 MA09
NA14 NA21 PB07 PC02 PC03
PC08